

10/070507

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

WIPO

PCT

日本国特許庁

24.07.01

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号

Application Number:

特願2000-229039

出願人

Applicant(s):

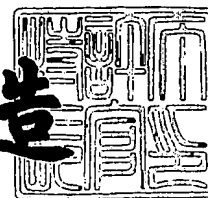
三井化学株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074788

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02196

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 21/00

【発明の名称】 ゴム組成物

【請求項の数】 25

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川崎 雅昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊地 義治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 有野 恭臣

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 永井 三津子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 坂口 博英

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菅原 正紀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内

【氏名】 岸 正夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内

【氏名】 上野 薫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内

【氏名】 阿部 孝司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内

【氏名】 関根 道夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067839

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳原 成

【電話番号】 03-3436-4700

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004477

【納付金額】 21,000円

特 2 0 0 0 - 2 2 9 0 3 9

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 , 9706391

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 分子中に下記一般式 (1) で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、

【化 1】



(式中、R は炭素数 1 ～ 12 の 1 価の炭化水素基、X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、m は 0、1 または 2 の整数である。)

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

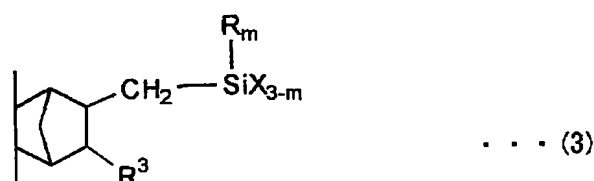
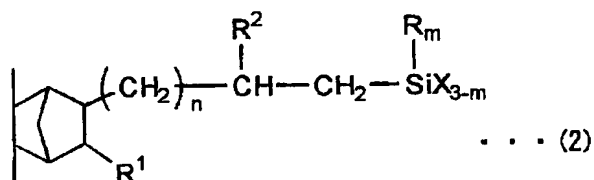
(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有するゴム組成物。

【請求項 2】 シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が下記一般式 (2) または (3)

【化 2】

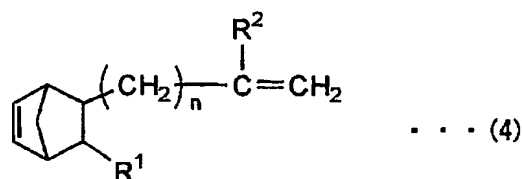


(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 シリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が下記一般式(4)または(5)

【化3】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 $n$ は0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化4】



(式中、 $\text{R}$ は炭素数1～12の1価炭化水素基、 $\text{X}$ はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、 $m$ は0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物の $\text{SiH}$ 基を付加させたものである請求項1または2に記載のゴム組成物。

【請求項4】  $\text{X}$ がアルコキシ基である請求項1～3のいずれかに記載の

ゴム組成物。

【請求項 5】 (B) 成分のエポキシ樹脂がエピクロルヒドリン・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 6】 (C) 成分のシランカップリング剤が 1 分子中にアミノ基とアルコキシル基を含有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 7】 (D) 成分のシラノール縮合触媒が 4 価の有機スズ化合物である請求項 6 に記載のゴム組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のゴム組成物を硬化させる際、シランカップリング剤の添加量を変えて硬化物の相構造を制御するようにした硬化物の製造方法。

【請求項 9】 (C) 成分のシランカップリング剤を、(A) 成分の共重合体ゴム 6 0 重量部に対して 0. 0 1 ～ 5 0 重量部添加する請求項 8 記載の方法。

【請求項 1 0】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられる請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 1 1】 前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材である請求項 1 0 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 2】 前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる請求項 1 1 に記載のゴム組成物。



【請求項 1 3】 前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる請求項 1 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 4】 前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド I C の回路素子；H I C；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバッファ材；半導体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項 1 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 5】 前記接着剤が、ブラウン管ウエッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる請求項 1 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 6】 前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車両の用途である請求項 1 0 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 7】 前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C 用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤である請求項 1 6 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 8】 前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤である請求項 1 6 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 9】 前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材

、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項 1 0 に記載のゴム組成物。

【請求項 2 0】 前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasket もしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料である請求項 1 0 に記載のゴム組成物。

【請求項 2 1】 前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材である請求項 1 0 に記載のゴム組成物。

【請求項 2 2】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシーリング材

。【請求項 2 3】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするポッティング材。

【請求項 2 4】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするコーティング材。

【請求項 2 5】 (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は硬化性のゴム組成物および用途に関し、さらに詳しくは、硬化する過程で生じる相分離構造が制御された、接着性に優れた硬化物を形成するゴム組成物および硬化物の製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

加水分解性シリル基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成し得る基）を有するポリマーは水分存在下で架橋硬化するので、硬化性組成物として用いることができる。これらのポリマーの中でその主鎖骨格がポリエーテルであるものは一般に変性シリコンとして知られ、シーリング剤等に広く用いられている。

【0 0 0 3】

加水分解性シリル基を有する重合体と相溶し、これと異なる硬化反応により硬化する硬化性樹脂との混合物は、硬化することにより相分離し、種々の層構造を示す硬化物となることができる。加水分解性シリル基を有する重合体およびこれと相溶するエポキシ樹脂からなる組成物より得られる硬化物においては、マトリクスの凝集力が硬化物の物性に大きく影響する。このような硬化物の製造を制御

するシランカップリング剤を配合し、その配合量を変化させる方法が提案されている（特開平4-292616号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記の硬化性組成物によれば、硬化反応後の層構造を制御することができ、分散エポキシ樹脂粒子の粒子径やマトリクスの強度を大幅に変化させることができ、弾性率や引張剪断強度が改善された硬化性樹脂組成物が得られるが、硬化速度および耐候性において十分とはいえない。

本発明の課題は、接着性に優れ、硬化物の層構造が大幅に変化し、低弾性で高伸びの硬化物のみならず、硬化物中に分散するエポキシ樹脂粒子の粒子径が下がるとともにマトリクス中のエポキシ樹脂量が増加して、高弾性率で高引張剪断強度の硬化物を製造でき、しかも十分な硬化速度を有しかつ硬化物の耐候性が優れるゴム組成物および硬化物の製造方法を得ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は次のゴム組成物である。

(1) (A) 分子中に下記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、

【化5】



(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、mは0、1または2の整数である。)

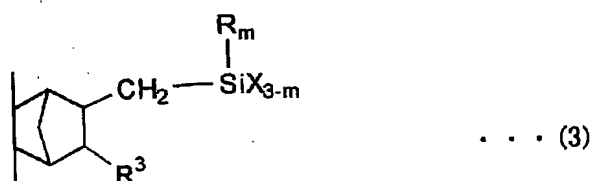
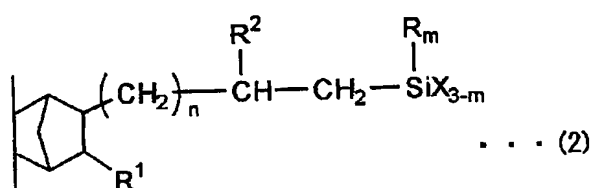
(B) エポキシ樹脂、

- (C) シランカップリング剤、
- (D) シラノール縮合触媒および
- (E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有するゴム組成物。

(2) シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が下記一般式 (2) または (3)

【化 6】

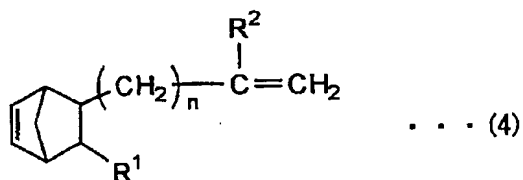


(式中、Rは炭素数1～12の1価の炭化水素基、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基であり、mは0、1または2の整数であり、nは0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種のシリル基含有単位を有する上記 (1) に記載のゴム組成物。

(3) シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が下記一般式 (4) または (5)

【化 7】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 $n$ は0～10の整数である。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物を非共役ポリエンとするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに下記一般式(6)

【化 8】



(式中、 $\text{R}$ は炭素数1～12の1価炭化水素基、 $\text{X}$ はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる加水分解性基を示し、 $m$ は0、1または2の整数である。)

で示されるケイ素化合物を反応させて、上記共重合体ゴムの二重結合に上記ケイ素化合物の $\text{SiH}$ 基を付加させたものである上記(1)または(2)に記載のゴム組成物。

(4)  $\text{X}$ がアルコキシ基である上記(1)～(3)のいずれかに記載のゴ

ム組成物。

(5) (B) 成分のエポキシ樹脂がエピクロルヒドリン・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のゴム組成物。

(6) (C) 成分のシランカップリング剤が 1 分子中にアミノ基とアルコキシル基を含有する上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のゴム組成物。

(7) (D) 成分のシラノール縮合触媒が 4 価の有機スズ化合物である上記 (6) に記載のゴム組成物。

(8) 上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のゴム組成物を硬化させる際、シランカップリング剤の添加量を変えて硬化物の相構造を制御するようにした硬化物の製造方法。

(9) (C) 成分のシランカップリング剤を、(A) 成分の共重合体ゴム 60 重量部に対して 0.01 ~ 50 重量部添加する上記 (8) 記載の方法。

(10) (A) 上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられる上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のゴム組成物。

(11) 前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材である上記 (10) に記載のゴム組成物。

(12) 前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる上記 (11) に記載のゴム組成物。

(13) 前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる上記(11)に記載のゴム組成物。

(14) 前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのバッファ材；半導体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする上記(11)に記載のゴム組成物。

(15) 前記接着剤が、ブラウン管ウエッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる上記(11)に記載のゴム組成物。

(16) 前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途である上記(10)に記載のゴム組成物。

(17) 前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤である上記(16)に記載のゴム組成物。

(18) 前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤である上記(16)に記載のゴム組成物。

(19) 前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレー



ト、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする上記（１０）に記載のゴム組成物。

（２０） 前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料である上記（１０）に記載のゴム組成物。

（２１） 前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材である上記（１０）に記載のゴム組成物。

（２２） （Ａ）上記一般式（１）で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

（Ｂ）エポキシ樹脂、

（Ｃ）シランカップリング剤、

（Ｄ）シラノール縮合触媒および

（Ｅ）エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシーリング材

（２３） （Ａ）上記一般式（１）で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

（Ｂ）エポキシ樹脂、

（Ｃ）シランカップリング剤、

（Ｄ）シラノール縮合触媒および

（Ｅ）エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするポッティング材。

（２４） （Ａ）上記一般式（１）で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

（Ｂ）エポキシ樹脂、

（Ｃ）シランカップリング剤、

（Ｄ）シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするコーティング材。

(25) (A) 上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(B) エポキシ樹脂、

(C) シランカップリング剤、

(D) シラノール縮合触媒および

(E) エポキシ樹脂硬化剤

を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする接着剤。

【0006】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

(A) 成分であるシリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(以下、「シリル基含有共重合体ゴム」と称することもある)は上記一般式(1)で示される加水分解性シリル基を含有するものであり、好ましくは非共役ポリエンに由来する構造単位が上記一般式(4)または(5)で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの側鎖または末端に上記一般式(1)で示されるシリル基を含有するものである。

【0007】

一般式(1)中、Rは、非置換または置換の炭素数1~12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないもので、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、トリル等のアリール基などや、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。また、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基より選ばれる基を示す。これらの中では

アルコキシル基、特に炭素数1～4のアルコキシル基が好ましい。mは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。なお、一般式(2)、(3)、および(6)におけるR、X、mも上記と同様である。

【0008】

シリル基含有共重合体ゴム1分子中シリル基の数は1個以上であり、その数の平均は0.1～10個あることが好ましい。分子中に含まれるシリル基の数が0.1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。

【0009】

本発明の加水分解性シリル基を含有するシリル基変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの製造方法は特に制限されないが、特に好ましくは非共役ポリエンが上記一般式(4)または(5)で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに上記一般式(6)で示されるケイ素化合物をヒドロシリレーション反応させる方法が好ましい。

【0010】

上記一般式(6)で示されるケイ素化合物と反応させられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

このような炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、1-1-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0011】

本発明で好ましく用いられる非共役ポリエンは、上記一般式(4)または(5)で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

一般式(4)において、 $n$ は0ないし10の整数である。

$R^1$ は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、 $R^1$ の炭素原子数1~10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

$R^2$ は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。

$R^2$ の炭素原子数1~5のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ の具体例のうち、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。

一般式(5)において、 $R^3$ は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。 $R^3$ のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

なお、上記一般式(2)における $R^1$ 、 $n$ は上記一般式(4)の $R^1$ 、 $n$ と同様であり、上記一般式(3)における $R^3$ は上記一般式(5)の $R^3$ と同様である。

【0012】

上記一般式(4)または(5)で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-

ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0013】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

## 【0014】

上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、以下のような組成を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン（以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある）から導かれる単位とを、40/60～95/5、好ましくは50/50～90/10、さらに好ましくは55/45～85/15、特に好ましくは60/40～80/20のモル比〔(a)/(b)〕で含有している。

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

【0015】

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのヨウ素価は、0.5～50 (g/100g)、好ましくは0.8～40 (g/100g)、さらに好ましくは1～30 (g/100g)、特に好ましくは1.5～25 (g/100g) である。ここで、ヨウ素価は上記一般式(4)および/または一般式(5)で示される末端ビニル基含有ノルボルネンに由来する構造単位に含まれる二重結合の量に相当する値である。

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を所望の含有量に調整でき、しかも耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性（耐熱老化性）に優れた加硫ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.001～2dl/g、好ましくは0.01～2dl/g、さらに好ましくは0.05～1dl/g、特に好ましくは0.05～0.7dl/g、最も好ましくは0.1～0.5dl/gであることが望ましい。

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

【0016】

(iv) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムのGPCにより測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、3~100、好ましくは3.3~7.5、さらに好ましくは3.5~5.0である。

この分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

【0017】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12kgf/cm<sup>2</sup>、特に5~8kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01~0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式(4)または(5)で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中に行なうのが好ましい。

【0018】

(H)  $VO(OR)_nX_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1~3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または  $VX_4$  (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $VO(OR)_aX_b$  または  $V(OR)_cX_d$  (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、  
 $VO(OC_2H_6)_2Cl$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)Cl_2$ 、

$\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VOBr}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OH}$ などを例示することができる。

【0019】

(I)  $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$  ( $\text{R}'$  は炭化水素基であり、 $\text{X}'$  はハロゲン原子であり、 $m$  は 1～3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$\text{R}_{0.5}\text{Al}(\text{OR}')_{0.5}$  などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。



【0020】

上記化合物(H)のうち、 $\text{VOCl}_3$ で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物(I)のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ のブレンド物(ブレンド比は1/5以上)を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出(溶媒:沸騰キシレン、抽出時間:3時間、メッシュ:325)後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムが得られるので好ましい。

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

【0021】

次に、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムに対し上記一般式(6)で示されるケイ素化合物をヒドロシリレーション反応(ヒドロシリル化反応)させるてシリル基変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムを製造する方法について述べる。

【0022】

上記一般式(6)におけるXで示される加水分解性基の例について説明する。

ハイドライド基は水素原子である。

ハロゲン基としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

ケトキシメート基としては、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート基、シクロヘキシルケトキシメート基等が挙げられる。

アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基等が挙げられる。

酸アミド基としては、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基等が挙げられる。

チオアルコキシ基としては、例えばチオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオペンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基等が挙げられる。

アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる。

これらのなかでは、アルコキシル基が好ましい。

#### 【0023】

上記一般式(6)のケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス(アセトキシメート)シラン、ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(メチルエチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノオキシシラン、トリアミノオキシシラン等のアミノオキシシラン類等が挙げられる。

これらの中では特にアルコキシシラン類が望ましい。

#### 【0024】

上記一般式(6)のケイ素化合物の使用量は、これと反応するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム中の二重結合1モル当たりに対して0.01~5モル、好ましくは0.05~3モルとすることが好ましい。

【0025】

反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行うことが好ましい。触媒としては、例えば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれるV I I 属遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物に対して金属単位として0.1~1000 ppm、より好ましくは1~1000 ppm、特に好ましくは20~200 ppmである。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は30~180℃、好ましくは60~150℃である。また、必要に応じて加圧下で反応させてもよい。反応時間は10秒から10時間程度である。

【0026】

なお、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

【0027】

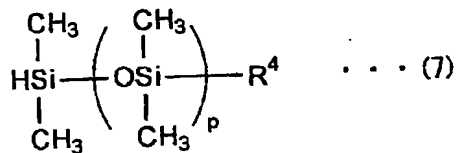
上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム中の非共役ポリエンに由来する二重結合に一般式(6)で示されるケイ素化合物のSiH基が付加し、例えば非共役ポリエンが上記一般式(4)または(5)である場合、上記一般式(2)あるいは(3)で示されるシリル基含有単位が生成する。

【0028】

なお、反応に際して、上記一般式(6)で示されるケイ素化合物と共に下記式(7)で示される片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0029】

【化9】



【0030】

(式中、 $\text{R}^4$ は非置換または置換の炭素数1～12の1価の炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、 $p$ は5～200、特に好ましくは10～150の整数である。)

【0031】

本発明のゴム組成物中、シリル基含有共重合体ゴムの含有率は10%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がとくに好ましい。

【0032】

本発明に含有される(B)成分のエポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂；エピクロルヒドリン-ビスフェノールS型エポキシ樹脂；テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難粘型エポキシ樹脂；ノボラック型エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エチレンオキシド付加物等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；トリグリシジル-m-アミノフェノール、N, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノフィフェニルメタン、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジル-o-トルイジン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；1, 3-ジグリシジル-5-メチル-5-エチルヒダントイン等のヒダントイン型エポキシ樹脂；

トリグリシジルイソシアヌレート；ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル；グリセリン、ソルビトールのごとき多価アルコールおよびグリシジルエーテル；アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンオキシド等の環式脂肪族エポキシ樹脂；ポリブタジエン、石油樹脂等のごとき不飽和重合体のエポキシ化物等が例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂を用いることができる。これらのエポキシ樹脂のうち、エポキシ基を2個以上含有するものが網目構造を形成しやすく好ましい。より好ましくはグリシジルエーテルを有するエポキシ樹脂、特に（A）成分との相溶性の点からエピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

## 【0033】

（B）成分の添加量は、（A）成分100重量部に対して5～900重量部が好ましく、より好ましくは10～300重量部である。5重量部未満の場合には、エポキシ樹脂による靱性が発現せず凝集力が不十分となる。900重量部を越える場合には、（A）成分である反応性ケイ素基を有する重合体が硬化物のマトリクスに取り込まれず、弾性が不足し硬化物が脆くなり好ましくない。

## 【0034】

本発明に含有される（C）成分のシランカップリング剤は、一般に加水分解性ケイ素基と他の官能基を1分子中に含有する官能基含有シラン類であり、このような官能基としては一級、二級、三級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基、ビニル基、メタクリル基、ハロゲンアルキル基等が挙げられる。この中で、（A）成分の反応性ケイ素基を有する重合体と（B）成分のエポキシ樹脂との双方に反応可能な一級、二級、三級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ウレイド基を有するものが好ましい。より好ましくは、アミド基、特に一級、二級のアミノ基を有するものが好ましい。また、加水分解性ケイ素基としては、前述の一般式（1）においてXが加水分解性基であるものが使用されうるが、取扱いの容易さ等からアルコキシ基が好ましい。これらのシランカップリング剤の具体例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(5-アミノペンチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(5-アミノペンチル)アミノプロピルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(5-アミノペンチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリ4トキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルジエトキシシラン等のウレイド基含有シラン類等のシラン化合物が挙げられる。これらのシランカップリング剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0035】

(C)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して0.01~50重量部が好ましい。この範囲外では有効な層構造の制御ができず、特に0.01重量部以下の場合、界面接着性が不足し好ましくない。より好ましくは0.1~5重量部以下の場合、界面接着性が不足し好ましくない。より好ましくは0.1~5重量部以下の場合、界面接着性が不足し好ましくない。

量部である。

【0036】

本発明に含有される (D) 成分のシラノール縮合触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルスズジアセチルアセトナート等の有機スズ化合物類；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトナアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛等の有機鉛化合物；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等が例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されている縮合触媒を用いることができる。これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらのシラノール縮合触媒のうち、有機金属化合物類、または有機金属化合物類とアミン系化合物の併用系が硬化性の点から好ましい。特に有機スズ化合物類、中でも4価の有機スズ化合物が好ましく、4価の有機スズ化合物と (C) 成分としてアミノ基、特に一級、二級アミノ基と加水分解性ケイ素基を有する化合物を併用した場合、硬化物の弾性率や強度が特に優れたものとなる。

【0037】

(D) 成分の添加量は、(A) 成分 100 重量部に対して 0.01~20 重量部が好ましく、より好ましくは 0.5~10 重量部である。0.01 重量部未満の場合、(A) 成分である反応性ケイ素基を有する共重合体の架橋反応が不十分となり、20 重量部を超える場合、接着性等に悪影響を及ぼすことが考えられ好ましくない。

## 【0038】

本発明に含有される (E) 成分のエポキシ樹脂硬化剤としては、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、モルホリン、ピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の一級、二級アミン類；トリアルキルアミン、N-メチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ゲアニジン、ジフェニルゲアニジン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DBU)、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン類、およびその有機酸塩類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ポリアミド樹脂；ジシアンジアミド類；三フッ化ホウ素-アミン錯体；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレン-テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；三フッ化ホウ素、六フッ化リン、三塩化アルミ、四塩化スズ等のルイス酸類、およびその塩類等が例示されるがこれらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を用いることができる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらのエポキシ樹脂硬化剤のうち三級アミン類、およびその有機酸塩類、イミダゾール類が硬化性の点から好ましい。

## 【0039】



(E) 成分の添加量は、その種類、および (B) 成分のエポキシ樹脂の種類により異なるが、(B) 成分 100 重量部に対して 0.01~300 重量部の範囲で目的に応じて用いればよい。

【0040】

(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分および (E) 成分を含有する硬化性樹脂組成物の調製整法には特に限定はなく、例えば (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分および (E) 成分を配合し、ミキサー、ロール、またはニーダー等を用いて混練したり、適した溶剤を用いて各成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。また、各成分を適当に組合せることにより、1 液型や 2 液型の配合物をつくり使用することも可能である。

【0041】

本発明のゴム組成物には、更に接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填材、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を適宜添加できる。

【0042】

ここで、接着性改良剤としては、上記した (B)、(D) 成分であるエポキシ樹脂、シランカップリング剤以外の一般に用いられている接着剤やその他の化合物を用いることができる。このような接着性改良剤の具体例としては、フェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。接着性改良剤を配合する場合、その配合量は、(A) 成分 100 重量部当り、1~50 重量部程度が好ましく、5~30 重量部程度がより好ましい。

保存安定性改良剤としては、例えば珪素原子に加水分解性基が結合した化合物やオルト有機酸エステル等を挙げることができる。このような保存安定性改良剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルイソブトキシシラン、トリメチル(n-ブトキシ)シラン、n-ブチ

ルトリメトキシシランやオルトギ酸メチル等を挙げることができる。保存安定性改良剤を配合する場合、その配合量としては、(A) 100重量部当り、0.5～2重量部程度が好ましく、1～10部程度がより好ましい。

## 【0043】

可塑剤も特に限定されるものではなく、通常用いられている可塑剤がいずれも使用できるが、本発明のゴム組成物に配合される各種成分と相溶性のよいものが好ましい。このような可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブデン、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等の炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブデン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、またゴム組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも得られる硬化物の耐候性が良好となり、且つ安価なため、好ましい。

## 【0044】

これらの可塑剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムに反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに用いてもよい。

## 【0045】

可塑剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分100重量部当り、10～500重量部程度が好ましく、20～300重量部程度がより好ましい。

## 【0046】

上記充填剤の具体例としては、例えば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、珪藻土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末等が挙げられる。これら充填剤のうちでは、沈降性シリカ、ヒュームシリカ、カーボンブラック等のチキソトロピック性を有する充填剤や、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。充填剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分～(E)成分の総量100重量部当り、10～500重量部程度が好ましく、20～300重量部程度がより好ましい。

## 【0047】

上記老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

硫黄系老化防止剤としては、例えばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオービス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリ

ルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル $\beta$ 、 $\beta'$ -チオジブチレート、ラウリルスチアリルチオジプロピオネート、2,2-チオ〔ジエチル-ビス-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート〕、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、チンクジ-*n*-ブチルジチオカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチル-フェニル-ジチオカルバメート、チンクジメチルジチオカルバメート、チオウレア類である1-ブチル-3-オキシジエチレン-2-チオウレア、ジ-*o*-トリル-チオウレア、エチレンチオウレア、チオホスウェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイト等を挙げることができる。

このような硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明のゴム組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大巾に防止することができ、表面タック（べとつき）の発生等を防止することができる。

## 【0048】

上記ラジカル禁止剤としては、例えば2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、N,N'-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。

上記老化防止剤を配合する場合、その配合量は、(A)成分100重量部当り、0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

## 【0049】

本発明のゴム組成物は、上記各成分を、インターミックスミキサー、プラネタ

リーミキサー、パンパリーミキサー、ニーダー、2本ロールなどの混練り機を使用して、均一に混練することにより調製することができる。

また、本発明のゴム組成物の硬化は、硬化速度が速いので、室温～200℃で数分間～数日間で行われる。特に空気中の水分と反応させ、架橋させるのが好ましい。

#### 【0050】

(ゴム組成物の用途)

本発明のゴム組成物は、シーリング材用として、さらには接着剤や粘着剤、塗料、型取り用材料および注型ゴム材料、発泡材料などとして好適に使用することができる。

例えばシーリング材に適用する場合、水分の無い状態で前記硬化触媒、配合物を混練し密封された状態で保存すると長期間安定であり、使用時空気中の湿気にさらすことにより速かに硬化して良好なゴム弾性体を形成する1液型シーリング材組成物となる。

また、本発明のゴム組成物である加水分解性シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とするゴム組成物を含めて、前記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和結合を含まない有機重合体は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに用いられる。

#### 【0051】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用口ル；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

#### 【0052】

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

#### 【0053】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

【0054】

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【0055】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

【0056】

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0057】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、

スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガasket、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

本発明のゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

【 0 0 6 0 】

上記により得られるゴム組成物においてはシランカップリング剤の種類や添加量によって硬化物の相構造を制御しマトリクスの凝集力を変化させることができる。その結果、従来の低弾性率で高伸びの硬化物のみならず、マトリクスの凝集力を向上させた高弾性率で高引張り剪断強度の硬化物をも得ることができる。

すなわち本発明の硬化性のゴム組成物は接着性に優れており、また、シランカップリング剤の添加量を変更することにより、低弾性率で高伸びの硬化物のみならず、マトリクスの凝集力を向上させた高弾性率、高引張り剪断強度の硬化物を得ることができる。しかも硬化速度が大きく、得られる硬化物の耐光性も優れている。よって、要求される力学的な特性に対して、シランカップリング剤の添加量を変更すると言う容易な手段により対応が可能であり、特に接着剤、シール剤、粘着剤として用いるのに適している。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

以上の通り本発明によれば、接着性に優れ、硬化物の層構造が大幅に変化し、低弾性で高伸びの硬化物のみならず、硬化物中に分散するエポキシ樹脂粒子の粒子径が下がるとともにマトリクス中のエポキシ樹脂量が増加して、高弾性率で高

引張剪断強度の硬化物を製造でき、しかも十分な硬化速度を有しかつ硬化物の耐候性が優れるゴム組成物および硬化物を得ることができる。

【 0 0 6 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例および比較例について説明する。

【 0 0 6 3 】

(製造例 1)

〔シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴムの製造〕

攪拌羽根を備えた実質内容積 1 0 0 リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数 = 2 5 0 r p m）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと 5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 6 0 リットル、エチレンを 2. 5 k g、プロピレンを 4. 0 k g、5-ビニル-2-ノルボルネンを 3 8 0 g の速度で、また、水素を 7 0 0 リットル、触媒として VO (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl を 4 5 ミリモル、Al (Et) 1. 5 Cl 1. 5 を 3 1 5 ミリモルの速度で連続的に供給した。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴムが均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、5 5 °C で 4 8 時間真空乾燥を行った。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴムは、エチレン含量 6 8 モル%、ヨウ素価 1 0、極限粘度  $[\eta]$  0. 2 d l / g、分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) 1. 5 であった。

【 0 0 6 4 】

製造されたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム 1 0 0 g に 2 % 塩化白金酸のトルエン溶液 0. 3 g を加え、メチルジメトキシシラン 1. 5 g を仕込み、1 2 0 °C で 2 時間反応させた。反応後、過剰のメチ



ルジメトキシシランと溶剤を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基含有共重合体ゴム101.5gが得られた。

【0065】

(参考製造例1～6)

特開平4-292616号の段落【0036】～【0037】に記載された製造例1～6の方法に従って重合体を製造した。

【0066】

実施例1～4、参考例1～6

製造例1で得られたジメトキシシリル基含有共重合体ゴム、エポキシ樹脂エピコート#828(油化シェルエポキシ社製、商品名、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約190)、シランカップリング剤A1122(日本ユニカー社製、商品名、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン)、シラノール縮合触媒#918(三共有機合成社製、商品名、ジブチルスズオキサイドとジオクチルフタレート1:1混合物)、エポキシ樹脂硬化触媒DMP30(化薬ヌーリー社製、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール)を表1に示す組成(重量部)で混合し、硬化性樹脂組成物を得た(実施例1～4)。比較製造例1～6で得た重合体についても同様に行った(比較例1～6)。

【0067】

上記実施例および比較例1～6の硬化性樹脂組成物を、以下の試験により評価した。

#### 1) ダンベル引張試験

上記硬化性樹脂組成物をテフロン製の型枠に流し込み、23℃にて3日、50℃にて4日養生し、シート状硬化物を得た。このシート状硬化物よりJIS K6301に準拠して3号型ダンベルを打ち抜き、引張速度200mm/minで50%引張時、100%引張時の各モジュラス( $M_{50}$ 、 $M_{100}$ )、破断強度(TB)、破断時伸び(EB)を測定した。

#### 2) 引張せん断強度測定

JIS K6850に準拠した測定を行なった。アルミニウム板(JIS H

4000に規定されている100mm×25mm×2mmのA-1050Pアルミニウム板)の表面をアセトンで軽く拭き、上記硬化性樹脂組成物をスパチュラで約25mm×12.5mmの広さの範囲に厚さ約0.05mmで塗布した。続いて、上記硬化性樹脂組成物の塗布されたアルミニウム板の塗布面同士を貼合わせ、手で圧着した。この試験片の接着面を固定し、23℃にて3日、50℃にて4日養生した。この後、引張速度5mm/minで試験片の硬化物部分が破壊されるまでの最大荷重を測定し、得られた値を塗布面積で割ることによって引張せん断強度を求めた。

【0068】

硬化速度、耐候性は下記の方法に従った。

3) 硬化速度：上記の主剤と触媒の配合物を用いて、室温での膜張性を測定した。  
すなわち硬化速度：(膜張性)

硬化性組成物をモールド(20×80×5mm)に満たし、23℃、50%RHの室にて24時間硬化させた後に剰し、硬化部をスプリングが弱いダイヤルゲージで0.1mmまで測厚する。

(評価)

硬化部が<1mm ×

硬化部が≥1mm ○

【0069】

4) 耐候性：促進耐候試験：JIS B 7753準拠

サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル：120分照射/18分降雨

ブラックパネル温度：63±2℃

槽温度：40±2℃

照射時間：500時間後の表面状態を観察した。

(評価)

○：亀裂溶解部分なし

△：僅かに小さな亀裂または僅かな溶解部分あり

×：亀裂または溶解部分あり

【0070】

上記により得られた結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

表 1

		実 施 例				参 考 例					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
シリル基含有重合体	製造例1	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—
	比較製造例1	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	比較製造例2	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
	比較製造例3	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
	比較製造例4	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	比較製造例5	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	比較製造例6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
エポキシ樹脂#828		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤		1	2	5	7.5	2	2	2	2	2	2
シラノール縮合触媒		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
エポキシ硬化触媒		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
$M_{50}$		14.9	30.1	23.7	21.6	32.7	36.9	27.4	24.9	37.9	10.7
$M_{100}$		29.7	55.4	51.3	50.7	59.6	64.4	46.3	41.8	67.1	21.2
TB (kgf/cm <sup>2</sup> )		78.1	86.3	80.1	77.7	90.5	77.7	74.4	112	121	68.2
EB (%)		180	131	111	107	158	125	180	314	189	250
せん断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		91	138	133	131	147	180	100	143	92	100
硬化速度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候性		○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着性に優れ、硬化物の層構造が大幅に変化し、低弾性で高伸びの硬化物のみならず、硬化物中に分散するエポキシ樹脂粒子の粒子径が下がるとともにマトリクス中のエポキシ樹脂量が増加して、高弾性率で高引張剪断強度の硬化物を製造でき、しかも十分な硬化速度を有しかつ硬化物の耐候性が優れるゴム組成物を得る。

【解決手段】 (A) 特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、(B) エポキシ樹脂、(C) シランカップリング剤、(D) シラノール縮合触媒、および(E) エポキシ樹脂硬化剤を含有するゴム組成物。

【選択図】 なし

特2000-229039

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社